

v.6-
\$6-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249673

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/04			C 0 7 F 7/04	K
C 0 3 C 17/30			C 0 3 C 17/30	A
C 0 9 D 183/02	PMQ		C 0 9 D 183/02	PMQ
// C 0 8 L 83/02	LRM		C 0 8 L 83/02	LRM

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-60893	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月18日	(72) 発明者	矢野 幸太郎 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(72) 発明者	斉藤 康夫 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(72) 発明者	川崎 計二 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(74) 代理人	弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 シリカ被膜形成用水溶液及びシリカ被膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 取扱い容易な手法及び条件で、複雑な形状の基材にも付き回りよく、均一なシリカ膜を焼成することなしに形成する方法を提供する。

【解決手段】 テトラエトキシシラン及び特定のアルカリを含む事を特徴とする、新規なシリカ被膜形成用水溶液、及び該水溶液を用いたシリカ被膜の形成方法により、従来からのシリカ被膜の形成方法の問題点が解決できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テトラエトキシシラン、及びアルカリを含むことを特徴とするシリカ被膜形成用水溶液。

【請求項 2】 pH が 7.1~10.0 であり、かつケイ素濃度が 0.002~0.02 モル／リットルである請求項 1 記載のシリカ被膜形成用水溶液。

【請求項 3】 アルカリが、アンモニア、有機アルカリ、無機酸及び／または有機酸のアンモニウム塩、または無機酸及び／または有機酸の有機アルカリ塩の中から選ばれる、少なくとも 1 種類以上のものであることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のシリカ被膜形成用水溶液。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 記載のシリカ被膜形成用水溶液に、基材を接触させることを特徴とするシリカ被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液相での堆積法によりシリカ被膜を形成する際に用いる、新規なシリカ被膜形成用水溶液、及び該水溶液によるシリカ被膜の形成方法に関する。

【0002】 さらに詳しくは、取扱いが簡単で、基材を選ぶことなく、簡便な方法でかつ均一なシリカ被膜を形成することが可能なシリカ被膜形成用水溶液、及び該水溶液を用いたシリカ被膜の形成方法に関する。本発明の水溶液を用いて作成したシリカ被膜は、各種絶縁膜、保護膜等に利用できる。

【0003】

【従来の技術】 従来、各種絶縁膜、保護膜などに用いられるシリカ被膜を形成する方法として、アルコキシシランを酸触媒下で加水分解した溶液を塗布乾燥後、焼成する方法が一般に行われている（例えば特開昭 56-38472 等）。しかし、この塗布法には、付き回り性、乾燥収縮による割れの発生、基材との密着性等に問題があると言われている。

【0004】 近年、この塗布法の問題点を解決するために、液相での堆積法によるシリカ被膜の形成方法が種々試みられている。例えば、①二酸化珪素を過飽和状態まで溶解したケイフッ酸水溶液に基材を浸漬し、溶液中でシリカ被膜を堆積形成する方法（特開昭 57-196744 等）、②疎水性官能基を有するアルコキシシランを加水分解しシリカ系被膜を形成する方法（特開平 7-196342）、③気化したテトラエトキシシランを炭酸アンモニウムを溶解した水中に流通し、シリカ被膜を形成する方法（'95 春期応用物理学学会予稿集）等が挙げられる。

【0005】 しかし、これらの方法にはそれぞれ以下に示すような問題がある。①の方法は溶液にフッ酸が含まれるため、溶液の取扱いが難しく、また、フッ酸の腐食性の点で基材が極めて限定される。②の方法は、堆積膜

中に炭素やフッ素が混入し、これらを除くためには高温での焼成が必要となる。③の方法は、液中に沈殿が生ずる条件でのみ、被膜の形成が行われる事が示されている。しかし、液中に沈殿が存在すると、堆積した膜中にその粒子が取り込まれて膜の均一性が損なわれたりする等の問題が生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のようなシリカ被膜の形成法の種々の問題点を解決することを目的とするものである。すなわち、腐食性がなく、取扱いが簡単で、基材を選ぶことなく、焼成することなしに簡便な方法でかつ均一なシリカ被膜を形成することが可能な、新規なシリカ被膜形成用水溶液、及び該水溶液を用いたシリカ被膜の形成方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、特定のシリカ源、及びアルカリを含むことを特徴とする、新規なシリカ被膜形成用水溶液を見出し、発明の完成に至った。

【0008】 すなわち、シリカ源としてテトラエトキシシラン、及びアルカリとしてアンモニア、有機アルカリ、無機酸及び／または有機酸のアンモニウム塩、または有機酸及び／または無機酸の有機アルカリ塩の中から選ばれる、少なくとも 1 種類以上のものを含むことを特徴とする、新規なシリカ被膜形成用水溶液である。

【0009】 本発明による、新規なシリカ被膜形成用水溶液は、その液中に沈殿を生じることなくシリカ被膜の形成が可能であることから、粒子の付着により膜の均一性が損なわれることがない。さらに、フッ酸を含まないことから腐食性もなく、従って取扱いが簡単で基材を選ぶこともない。

【0010】 以下、本発明のシリカ被膜形成用水溶液に関して説明する。本発明の水溶液に用いられるシリカ源としてのテトラエトキシシランには、特に制限はなく、工業用、あるいは試薬として広く一般に用いられているものでよいが、好ましくはより高純度のものが適している。

【0011】 添加するテトラエトキシシランの量に特に制限はないが、好ましくはケイ素濃度として 0.002~0.02 モル／リットル、さらに好ましくは 0.005~0.01 モル／リットルの範囲である。ケイ素濃度が、0.002 モル／リットル未満ではシリカ被膜の堆積速度がきわめて遅く実用的ではない。また、0.02 モル／リットル以上では溶液中に沈殿が生成する場合があります。

【0012】 ケイ素濃度は、テトラエトキシシランの添加量より算出できるが、水溶液を原子吸光分析により測定することもできる。測定は、ケイ素の波長 251.6nm のスペクトルを分析線とし、フレイムは、アセチレン／亜

酸化窒素によるものを用いるとよい。

【0013】本発明の水溶液に用いられるアルカリには、アンモニア、有機アルカリ、無機酸及び／または有機酸のアンモニウム塩、または無機酸及び／または有機酸の有機アルカリ塩等が挙げられる。

【0014】アルカリの具体例としては、アンモニアの他に、有機アルカリとしては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、コリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、グアニジン等が挙げられる。

【0015】また、無機酸のアンモニウム塩としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等が、有機酸のアンモニウム塩としては、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム等が挙げられる。

【0016】さらに、有機酸の有機アルカリ塩としては、ギ酸モノメチルアミン、酢酸ジメチルアミン、乳酸ピリジン、グアニジノ酢酸、酢酸アニリンなどが挙げられる。

【0017】アルカリは、これらの内一種を単独でも、また二種以上を組み合わせ用いても良い。

【0018】アルカリの添加量に特に制限はないが、水溶液のpHが7.1～10.0の範囲にすることが好ましい。さらに好ましくは、pH7.5～9.5の範囲である。この範囲外では、被膜が形成されないか、または成膜速度が極めて低く実用的でない。pHの測定は、pHメーターを用いると、簡便に、精度が高い測定ができる。例えば、メトラ社製DELTA350型pHメーター（内部電極：Ag/AgCl、内部電解液KOH）を用いる。測定は、水溶液の温度を20℃で行う。

【0019】前記のテトラエトキシシランとアルカリを水溶液中で混合すると、テトラエトキシシランの一部は加水分解され、Si-OH結合を持つ化合物になる。この、Si-OH結合を持つ化合物は、更に反応し、Si-O-Si結合を持つ縮重合体が生成する。本発明のシリカ被膜形成用水溶液には、原料であるテトラエトキシシランとアルカリ以外に、これらの反応生成物も含む。

【0020】本発明に用いる水は、特に限定しないが、好ましくは濾過等により粒子を除去した水、さらに好ましくは、粒子除去に加え、イオン樹脂で処理する等して、金属イオンを除去した水を用いると良い。

【0021】本発明のシリカ被膜形成用水溶液の調製は、一般的な水溶液調製法で出来る。例えば、所定のpH値を示す水にアルカリを溶解し、テトラエトキシシランを添加する、等が挙げられるが、これらの混合の順番は何れが先でも、被膜形成が可能である。

【0022】次いで、本発明のシリカ被膜形成用水溶液を用いた、シリカ被膜の形成法について説明する。

【0023】シリカ被膜形成用水溶液をあらかじめ調製しておき、その中に基材を投入してシリカ被膜を形成する方法、基材を容器に入れておき、シリカ被膜形成用水溶液をそこで調製する方法、等が挙げられるが、シリカ被膜形成用水溶液の原料、基材を投入する順番は、いずれが先でも被膜形成が可能である。

【0024】シリカ被膜は堆積により成長するので、基本的には、成膜時間を長くすれば膜厚を厚くできる。しかし、シリカ被膜形成用水溶液中のテトラエトキシシラン及びその反応生成物が、被膜の形成により大部分消費された場合には、成膜速度は著しく低下する。連続した被膜堆積は、テトラエトキシシランを、前記ケイ素濃度範囲になるように、経時的に添加することにより達成できる。

【0025】被膜形成中の水溶液の温度は、特に限定しないが、好ましくは10～90℃の範囲、より好ましくは、20～60℃の範囲で成膜を行う。成膜温度が高いほど、成膜速度が上昇するが、温度が高すぎると水溶液の組成を一定に保つことが困難になる。

【0026】シリカ被膜の成膜に用いることのできる基材としては、金属、セラミックス、プラスチック、炭素等が挙げられる。これらの基材は、必要に応じて事前に表面を処理することもできる。

【0027】本発明により形成したシリカ被膜は、特に焼成の必要はない。もちろん、焼成して用いることも可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明を限定するものではない。

【0029】（実施例1）100CC ビーカーに水50ミリリットルを入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、テトラエトキシシラン（ナカライテスク製）を0.00045 モル加え、アルカリとして炭酸水素アンモニウム0.032 モルを加え、均一に溶解し水溶液1を調製した。調製は20℃にて行い、調製後の水溶液1のpHは8.0であった。また、溶液状態は、目視で確認した。水溶液1に、基材としてシリコンウエハー（20℃にてアセトン中で5分間超音波洗浄し、膜厚測定用に部分的にマスクしたものを）を浸漬し、組成物温度20℃にて、17時間保持し、成膜を行った。成膜中溶液は透明で沈殿の生成は観察されなかった。その後、基材を取り出し、流水で5分間洗浄した後、乾燥空気を吹き付け乾燥した。生成した膜の膜厚を段差計（SLOAN 製DEKTAK3030）により測定したところ30nmであった。

【0030】（実施例2～7）実施例1と同様に、表1に記載したアルカリを用いて、水溶液2～7を調製した。次いで、水溶液1と同様に、前処理した基材を浸漬し、成膜を行った。膜厚の測定結果を表2に記載する。

【0031】

* * 【表1】

水溶液No	アルカリ源 注1)	pH	珪素濃度 モル/リットル	溶液状態
1	CA	8.0	0.009	透明
2	AM	8.0	0.009	透明
3	TM	8.0	0.009	透明
4	CA	8.0	0.018	透明
5	CA	8.0	0.005	透明
6	AM	9.5	0.009	透明
7	CA+AA	8.0	0.009	透明
8 (比較例)	CA	8.0	0.009	白濁

注1) CA:炭酸水素アンモニウム
 AM:アンモニア
 TM:テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド
 AA:蟻酸アンモニウム

【0032】

※ ※ 【表2】

実施例No	水溶液No	温度℃	膜厚nm
1	1	20	30
2	2	20	50
3	3	20	40
4	4	20	50
5	5	20	10
6	6	20	40
7	7	20	130
8	1	60	200

【0033】(比較例1) 実施例1のテトラエトキシシランに変えて、テトラメトキシシランを用い、水溶液8を調製した。しかし、水溶液8は沈殿が発生したため、成膜は行わなかった。

【0034】(実施例8) 実施例1の水溶液1と全く同様の組成の水溶液を、調製及び基板浸漬中の温度を60℃として、成膜を行った。膜厚の測定結果を表2に記載する。

【0035】被膜評価

実施例1～8で得られた、基材上の被膜を透過法赤外吸収スペクトル(日本分光製FT-IR-8000)を測定したところ、1000～1100cm⁻¹にSi-O-Si伸縮振動由来の

吸収が観測され、2800～3000cm⁻¹にC-H伸縮振動由来の吸収は観測されず、生成した被膜はシリカに同定された。

【0036】

【発明の効果】本発明により、腐食性がなく、取扱いが簡単で、基材を選ぶことなく、焼成することなしに簡便な方法で、かつ均一なシリカ被膜を形成することが可能な、新規なシリカ被膜形成用水溶液、及び該水溶液を用いたシリカ被膜の形成方法を提供できる。これにより、従来からのシリカ被膜の形成方法の問題点が解決できる。

Title: **AQUEOUS SOLUTION FOR FORMING SILICA COATING MEMBRANE AND FORMATION OF SILICA COATING MEMBRANE**

Patent Number: JP9249673

Publication date: 97-09-22

Inventor(s): YANO KOTARO; SAITO YASUO; KAWASAKI KEIJI

Applicant(s): SHOWA DENKO KK

Application Number: JP960060893 960318

Priority Number(s):

IPC Classification: C07F7/04; C03C17/30; C09D183/02

Requested Patent: JP9249673

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous solution, composed of a tetraethoxysilane and an alkali, free from corrosivity, easy in handling and capable of forming a homogeneous silica coating membrane as various insulating membranes, protecting membranes, etc., by a simple method which needs no selection of a base material nor baking.

SOLUTION: This aqueous solution is composed of (A) tetraethoxysilane and (B) an alkali such as ammonia, an organic alkali (e.g. monomethylamine, pyridine or guanidine), an ammonium salt (e.g. ammonium carbonate, ammonium borate, ammonium formate or ammonium phthalate) of inorganic or organic acid, or an organic alkali salt (e.g. monomethylamine formic acid or pyridine lactic acid) of an inorganic or organic acid. The solution preferably has pH of 7.1-10.0, and contains the component A in an amount corresponding to 0.002-0.02mol/l in terms of silicon concentration.